

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 271 036

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 73 38643**

(54)

Fil d'acier adhésif pour pneumatiques.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>).

B 29 H 9/10; B 60 C 9/00; C 09 J 7/02.

(22)

Date de dépôt .....

30 octobre 1973, à 15 h 34 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 50 du 12-12-1975.

(71)

Déposant : RHONE-POULENC S.A., résidant en France.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention, à la réalisation de laquelle ont collaboré Messieurs Paul BOURRAIN et Robert MINGAT a pour objet un nouveau fil de renforcement à base d'acier utilisable notamment pour pneumatiques.

On utilise couramment pour le renforcement des articles en caoutchouc et en particulier des pneumatiques, des nappes de fils en matières diverses. Le coton, la rayonne haute ténacité, les polyamides, le polyester, le verre et l'acier sont fréquemment utilisés pour cet usage.

A l'exception des fils en coton, il est nécessaire de traiter les fils destinés au renforcement pour leur donner de l'adhérence au caoutchouc. Les fils en coton adhèrent par eux mêmes mais ils ne sont pratiquement plus utilisés à cause de leurs faibles performances. Les fils en acier sont au préalable laitonnés et ainsi, adhèrent directement au caoutchouc. Tous les autres fils sont enduits avec une composition de polymères permettant une bonne adhérence au caoutchouc.

Cependant le laitonnage des fils d'acier présente certains inconvénients parmi lesquels on peut citer : impossibilité d'exécution du laitonnage sur des fils très fins spécialement de diamètre inférieur à 0,3 mm et surtout la pollution et le danger afférents à l'emploi des bains de laitonnage qui sont à base de cyanures en solution.

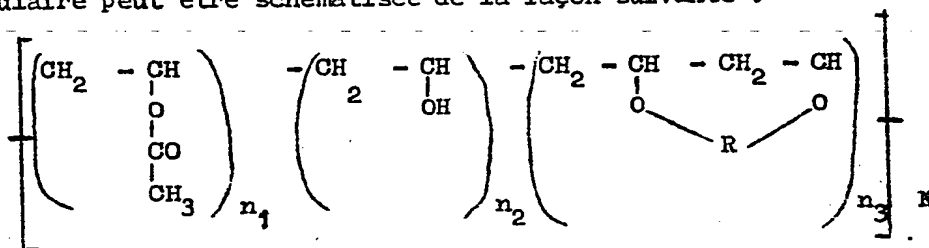
L'emploi de fils très fins présente par ailleurs un certain nombre d'avantages pour un même poids de métal de renforcement : souplesse plus grande, en outre meilleure répartition des fils de renforcement, d'où résistance accrue, possibilité pour certaines applications d'employer ces fils à la place de fils en matières polymères, par exemple pour la réalisation de bandes transporteuses ou pour la confection des flancs de pneumatiques.

Il a maintenant été trouvé un nouveau fil utilisable notamment pour le renforcement d'articles en caoutchouc tels que les pneumatiques, caractérisé en ce qu'il est formé d'une âme en acier ayant un diamètre compris entre 0,05 et 0,8 mm, d'une première couche répartie uniformément sur l'acier et constituée essentiellement de polymère vinylique renfermant des groupes OH ou  $\text{CO}_2\text{H}$  libres, ou les deux, représentant de 0,05 à 0,25 % en poids par rapport au fil d'acier et d'une deuxième couche constituée essentiellement d'une composition à base de résine résorcineformol et de terpolymère styrène-butadiène-vinyl pyridine représentant de 1 à 3 % en poids par rapport au fil d'acier. (composition de type RFL).

L'âme des fils selon l'invention est constituée par un fil d'acier de la qualité habituellement utilisée pour le renforcement des pneumatiques, de préférence : résistance à la traction comprise entre 3 et 4 g denier, allongement à la rupture compris entre 1,5 et 2,5 %, module d'élasticité compris entre 12000 et 18000 kg/mm<sup>2</sup>, leur diamètre est compris entre 0,05 et 0,8 mm et de préférence entre 0,1 et 0,4 mm.

Les polymères utilisés pour former la première couche sont d'une part les acétals polyvinyliques et d'autre part les copolymères à base de chlorure et d'acétate de vinyle comportant des radicaux hydroxyles ou carboxyles libres ou les deux.

Par acétals polyvinyliques on entend les polymères dont la structure moléculaire peut être schématisée de la façon suivante :



dans laquelle :

- 15 - R est un radical alcoylène ayant de 1 à 5 atomes de carbone
- N est un nombre positif tel que la masse moléculaire moyenne de ces polymères est comprise entre 20 000 et 200 000.

La proportion relative des trois fonctions acétate, alcool, acétal représentées par  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  intervient principalement dans la solubilité des polymères,  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont tels que la proportion d'acétate est habituellement comprise entre 2 et 15 % en poids et celle d'alcools entre 5 et 21 % en poids.

Ces polymères sont obtenus par réaction d'un aldéhyde sur un alcool polyvinylique. On utilise de préférence comme aldéhyde : le formaldéhyde, le butyraldéhyde.

Par copolymère à base de chlorure et d'acétate de vinyle on entend des copolymères comportant de 80 à 95 % en poids de motifs chloroéthylène, de 2 à 20 % en poids de motifs acétoxyéthylène et avantageusement de 0,1 à 7 % en poids de motifs hydroxyéthylène ou acide carboxylique comportant

de 3 à 6 atomes de carbone ou de ces deux motifs simultanément . Ces copolymères ont un indice de viscosité selon la norme NFT 51 031 compris entre 40 et 60 ml/g.

Ces polymères vinyliques sont préparés de la façon usuelle pour ce type de produits ; en particulier les groupements acides carboxyliques sont introduits au cours de la polymérisation du chlorure et de l'acétate de vinyle qui a lieu en présence d'acides insaturés, par exemple l'acide maléique, en proportion convenable.

La deuxième couche est formée par dépôt, séchage et traitement thermique d'une composition de type RFL de type connu.

Par composition de résine du type "RFL" on entend les compositions abondamment décrites dans la littérature et dans les brevets comme par exemple dans les brevets américains 3 698 935 de Ashland Oil Inc. ou 3 707 399 de Owens Corning Fiberglass Corp. et qui se composent essentiellement d'émulsions ou de dispersions aqueuses de caoutchouc synthétique du type terpolymère butadiène-vinyl pyridine et styrène, éventuellement d'un latex de caoutchouc naturel ou synthétique et de dispersions aqueuse de résines polyphénolaldéhyde.

Les émulsions ou dispersions aqueuses de caoutchouc synthétique sont généralement obtenues à partir de polybutadiène, polyisoprène, copolymère butadiène-styrène, copolymère butadiène-acrylonitrile ou de préférence terpolymère butadiène-vinyl pyridine-styrène comportant de 50 à 95 parties en poids de butadiène, de 5 à 50 parties en poids de vinyl pyridine et de 5 à 30 parties en poids de styrène pour 100 parties de butadiène-vinyl pyridine.

Les résines obtenues par condensation de polyphénol et d'aldéhyde sont partiellement condensées pour être dispersibles dans l'eau. Les polyphénols utilisés sont habituellement la résorcine, le phloroglucinol, la pyrocatechine. On préfère la résorcine ; le formaldéhyde est couramment utilisé pour réaliser la condensation.

Le fil selon l'invention est préparé par enduction de l'âme par une solution du polymère vinylique, séchage, enduction par une émulsion du type RFL, séchage, traitement thermique.

On utilise le polymère vinylique sous forme de solutions

dans les cétones comme l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la cyclohexanone, dans les esters comme par exemple l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate d'amylo, l'acétate de cyclohexyle, le lactate de butyle, dans les alcools, par exemple :  
5 le méthanol, l'éthanol, le butanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool amylique, le cyclohexanol, et dans certains solvants chlorés comme par exemple le chlorure de méthylène ou le dichloréthane.

On les utilise à des concentrations comprises entre 1 et 10 % en poids. L'enduction est réalisée par passage du fil d'acier dans  
10 un bain de la solution, suivie d'un séchage par passage dans un four ayant une température comprise entre 50 et 100°C.

On utilise les compositions type RFL sous la forme ayant un extrait sec compris entre 15 et 40 %.

Le dépôt de cette composition peut être effectué par  
15 tout moyen approprié. On opère de préférence par enduction plein bain.

Le fil est d'abord séché entre 150 et 200°C puis amené à une température comprise entre 200 et 250°C permettant la condensation complète de la résine phénolique. L'ensemble du traitement thermique dure entre 30 sec et 10 mn et de préférence entre 1 et 5 minutes.

20 L'adhérence du caoutchouc sur le fil d'acier enduit est mesurée selon la norme ASTM D 2229 : on réalise des éprouvettes normalisées en caoutchouc qui sont vulcanisées sur le fil à étudier et on mesure l'adhérence par arrachement du fil hors de l'éprouvette au moyen d'un dynamomètre.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif,  
25 illustrent l'invention.

#### EXEMPLES 1 A 4 :

Les conditions générales pour les quatre exemples sont les suivantes :

30 Un fil d'acier de 0,3 mm de diamètre passe en continu à la vitesse de 22,5 m/mm dans des bains contenant les solutions de polymères vinyliques dans un solvant approprié.

Le fil est ensuite séché par passage dans un four dont la température est comprise entre 50 et 100° selon le solvant à évaporer durant 40 secondes. Le dépôt est d'environ 0,12 % en poids. Le fil enduit  
35 passe ensuite à la vitesse de 22,5 m/mm dans un bain préparé de la façon

suiivante :

- On ajoute 11,4 g de solution de soude à 28 % dans la préparation obtenue en laissant mûrir pendant 6 heures à 15°C sous agitation : 600 g d'eau, 52,5 g de résorcine, 95 g de formol à 30 % et 5,2 g de solution de soude à 28 %.

5 A ce mélange homogène et sous agitation on ajoute 710 g d'un latex butadiène-styrène-vinyl pyridine à 40 % d'extrait sec, 135 g d'un latex de caoutchouc naturel à 60 % d'extrait sec, 113 g d'un latex butadiène-styrène à 36 % d'extrait sec et 248 g d'eau.

La composition finale a un extrait sec de 25 %.

10 Le fil est alors séché dans un four à 180°C pendant 130 secondes puis il subit un traitement thermique dans un deuxième four à 225°C pendant 60 secondes. Le dépôt est de 2 % en poids.

On confectionne alors des éprouvettes selon la norme ASTM 2229 avec du caoutchouc référencé 12604 /61 de Uniroyal, la longueur de 15 fil noyé dans la gomme étant de 1 cm.

La vulcanisation a lieu sous pression pendant 30 mn à 151°C. On mesure sur un dynamomètre à vitesse constante la force nécessaire pour arracher le fil de l'éprouvette.

20 Les conditions particulières et les résultats des essais sont portés sur le tableau ci-joint.

Pour l'exemple n° 1 on utilise comme polymère vinylique un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle modifié à l'acide maléique contenant 84,5 % en poids de chlorure de vinyle copolymérisé et 0,95 % d'acide maléique copolymérisé. Son indice de viscosité en  $\text{cm}^3/\text{g}$  (NF T 25 51 031) est de 45.

Pour l'exemple n° 2 on utilise comme polymère vinylique un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle dans lequel les groupements acétate sont partiellement hydrolysés en alcool polyvinylique.

30 La composition est, en poids, de 91 % de polyvinyle, de 3 % d'acétate de polyvinyle et de 6 % d'alcool polyvinylique. Son indice de viscosité en  $\text{cm}^3/\text{g}$  (NF T 51 031) est de 57.

Pour l'exemple n° 3 on utilise comme polymère vinylique un formal polyvinylique comportant en poids 12 % d'acétate de polyvinyle,

5,5 % d'alcool polyvinylique et dont la viscosité en centipoise mesurée à 20°C en solution à 5 % dans un mélange 50-50 phénol-toluène est de 46 cPo.

Pour l'exemple n° 4 on utilise un butyral polyvinylique comportant en poids 18,5 % d'alcool polyvinylique, 2 % d'acétate polyvinylique et dont la viscosité en centipoises mesurée à 20°C en solution à 5 % dans l'alcool éthylique 95° est de 9,7.

Un essai témoin sur un fil d'acier non enduit de polymère vinylique dégraissé au chlorothène et ayant subi un traitement RFL dans les mêmes conditions que les essais 1 à 4 permet d'apprécier l'adhérence apportée par les enduits.

TABLEAU

EXEMPLES						
Polymère vinylique	1	2	3	4	Témoin	
Solvant	Acétone	Acétone	Cyclohexanone	Méthanol		
Extrait sec	5 %	5 %	5 %	5 %		
Température de séchage	56° C	56° C	60° C	90° C		
Durée de séchage	40 s	40 s	40 s	40 s		
Traitement RFL						
Température de séchage	180° C	180° C	180° C	180° C	180° C	
Durée de séchage	30 s	30 s	30 s	30 s	30 s	
Traitement thermique	225° C	225° C	225° C	225° C	225° C	
Durée	60 s	60 s	60 s	60 s	60 s	
Adhérence en kg/cm	8	8	8,5	10	~ 1	



## REVENDECATIONS

- 1) Fil pour le renforcement d'articles en caoutchouc tels que les pneumatiques caractérisé en ce qu'il est formé d'une âme d'acier ayant un diamètre compris entre 0,05 et 0,8 mm, d'une première couche répartie uniformément sur l'acier et constituée essentiellement d'un polymère vinylique renfermant des groupes  
5 libres OH ou  $\text{CO}^2\text{H}$  ou les deux, ce polymère vinylique représentant de 0,05 à 0,25 % en poids par rapport au fil d'acier et d'une deuxième couche constituée essentiellement d'une composition à base de résine résorcine formol et de terpolymère styrène butadiène-vinyl pyridine, cette composition représentant de 1 à 3 % en poids par rapport au fil d'acier.
- 10 2) Fil selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'âme d'acier a un diamètre compris entre 0,1 et 0,4 mm.
- 3) Fil selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le polymère vinylique est un acétal polyvinylique ou <sup>un</sup> copolymère comportant de 80 à 95 % en poids de motifs chloro-éthylène, de 2 à 20 % en poids de motifs acetoxy-  
15 éthylène et de 0,1 à 7 % en poids de motifs hydroxyéthylène ou acide carboxylique ayant de 3 à 6 atomes de carbone ou de ces deux motifs.
- 4) Fil selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la composition à base de résine résorcine formol et terpolymère styrène butadiène-vinyl pyridine contient en outre du caoutchouc naturel ou synthétique.
- 20 5) Procédé de fabrication d'un fil selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'on enduit un fil d'acier par une solution du polymère vinylique, <sup>constituée essentiellement</sup> que l'on sèche, que l'on enduit par une émulsion ou dispersion aqueuse/de résine résorcine formol et de terpolymère butadiène, vinyl-pyridine, styrène que l'on sèche et traite thermiquement.
- 25 6) Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la solution du polymère vinylique a une concentration comprise entre 1 et 10 % en poids.
- 7) Procédé selon l'une des revendications 5 et 6 caractérisé en ce que l'émulsion ou la dispersion aqueuse de résine formol et de terpolymère butadiène-vinyl pyridine, styrène a un extrait sec compris entre 15 et 40 %.
- 8) Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 caractérisé en ce que l'on sèche à une température comprise entre 50° et 100°C.
- 9) Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que le

traitement thermique est effectué à une température comprise entre 150° et 250°C.

10) Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le traitement thermique est effectué pendant une durée de 1 à 5 minutes.